

HIGH SENSITIVE AND HIGH SPEED DETECTION OF SOLID OR LIQUID MATERIAL

Publication number: JP54006595

Publication date: 1979-01-18

Inventor: YASHIMA HIROSHI; IGAKI HIROIKU

Applicant: TORAY INDUSTRIES

Classification:

- **International:** *G01N30/84; G01N27/409; G01N30/00; G01N27/409;*
(IPC1-7): G01N27/58; G01N31/08

- **European:**

Application number: JP19770071040 19770617

Priority number(s): JP19770071040 19770617

Report a data error here

Abstract not available for JP54006595

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

公開特許公報

昭54—6595

⑫Int. Cl.² 識別記号 ⑬日本分類 庁内整理番号 ⑭公開 昭和54年(1979)1月18日
G 01 N 27/58 # 113 C 12 7363—2G
G 01 N 31/08 1 1 5 113 D 1 6514—2G 発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

①固体または液体状物質の高感度高速度検出方法

②特 願 昭52—71040
③出 願 昭52(1977)6月17日
④発 明 者 八嶋博
大津市園山一丁目1番1号 東

レ株式会社滋賀事業場内
井垣浩信
大津市園山一丁目1番1号 東
レ株式会社滋賀事業場内
⑤出 願 人 東レ株式会社
東京都中央区日本橋室町2丁目
2番地

明 細 書

1. 発明の名称 固体または液体状物質の高感度高速度検出方法

2. 特許請求の範囲

固体あるいは液体状態の被検物質を、高温で作動する固体電解質型酸素センサー管内部に導入し燃焼させることによつて生じる酸素センサー出力を利用して、被検物質を検出することを特徴とする検出方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は高速液体クロマトグラフ等に好適な物質の検出方法に関する。特に本発明は、固体あるいは液体状の被検物質を高感度でかつ高速度で検出する方法に関するものである。

現在、高速液体クロマトグラフの検出器として使用されているもののうち、紫外線吸収検出器と示差液体屈折率検出器とがその大半を占めている。

紫外線吸収検出器は周知のように通常254nmの紫外線の吸収率より被検物質を検出するのである。検出器によつては280nmあるいはその他の紫

外線を利用するものもあり、また任意の波長を選択できるものも最近市販されている。この種の検出器は、該波長の紫外線を吸収する物質に対しては、高感度の応答を示すが、その大ききつまり検出感度は、個々の物質の分子吸光係数に依存する。この分子吸光係数の値は、物質によつて非常に大きな差があり、特に該波長の紫外線をほとんど吸収しない物質に対しては、これを検出することができない。すなわち、検出器としての汎用性に乏しいという難点がある。

一方、示差液体屈折率検出器は、屈折率の変化を光学的に測定することによつて被検物質を検出するものであり、屈折率は上記紫外線分子吸光係数ほど大きな物質間差異がないため、広範な物質に対して、ほぼ同等の感度を示す。すなわち、検出器としての汎用性にはすぐれている。しかしながら、この検出器は感度的に問題があり、一般の微量分析には役に立たないとされており、もつぱら高感度を必要としないグルバミエーションクロマトグラフ等の検出器として利用されている。

高速液体クロマトグラフにおいては、ガスクロマトグラフのような、高い感度と汎用性を兼備した検出器は現在のところ完成されておらず、その開発が待たれている状況にある。

本発明はこのような現状に鑑み、全く新しい原理に基づいた高感度かつ、すぐれた汎用性を有する高速液体クロマトグラフ用検出器等に使用できる検出方法を提供するものである。

すなわち本発明は、固体あるいは液体状態の被検物質を、高温で作動する固体電解質型酸素センサー管内部に導入し燃焼させることにより生ずる酸素センサー出力を利用して、被検物質を検出することを特徴とする検出方法からなる。すなわち本検出法の要点の第1は、検出素子として固体電解質型酸素センサーを使用する点であり、第2は被検物質を酸素センサー管内に直接導入する点すなわち酸素センサー外であらかじめ燃焼させるのではなく、センサー内に入れてセンサー内でその高温を利用して燃焼させる点にある。

本発明における固体電解質型酸素センサーとは

- 3 -

はできない。

ところで一般に酸素センサーが使用される700~1000℃の高温においては、大部分の気体、あるいは液体状態の有機化合物は定量的に燃焼する。したがって、一定の酸素分圧を有する不活性ガスが定常的に固体電解質型酸素センサー管内に供給されている状態下で可燃性物質が固体又は液体状態で流入した場合その燃焼により管内の酸素分圧は定量的に減少し、酸素センサーは可燃性物質量に応じた応答を示す。すなわち、可燃性物質に対する定量的な検出器となる。

本発明は以上の事実を実験的に確認した上で、この事実をもとにして構成されたものである。

酸素センサーを可燃性物質、特に固体あるいは液体状態の高沸点化合物に対する検出素子として利用することによつて期待できるところの効果の第1は、被検物質の燃焼が酸素センサー管内の高温によつて自動的に起こるため、特別な燃焼装置を必要としない点であり、装置がたいへん簡単になる。また燃焼と検出が同一場所で同時に起こる

- 5 -

400℃~1000℃の高温において、十分な酸素イオン伝導性を有するも例えばジルコニア焼結体のとき固体電解質を管状に成形し、その両端に白金等の電極を設けたもので、管の両側における酸素分圧の比の対数に比例した電極電位を発生する機能を有するものを指す。このような固体電解質型酸素センサーは周知のごとく、混合ガス中の酸素分圧を選択的に測定することができ、しかも感度が非常に高いというすぐれた性能を有しており、一般の酸素計をはじめとして、TOD測定や、溶剤中の酸素濃度の測定等、広い分野で利用されている。この固体電解質型酸素センサーの特徴は、高温で作動する点にあり、通常700℃~1000℃の高温に保持しなければ有意な応答が得られない。上述したように、この種の酸素センサーは酸素分圧のみに選択的に応答を示し、他のガスには酸素との反応が起らない限り直接的には応答しない。ただ一酸化炭素や水素の如き可燃性ガスがある場合は当然の事ながら妨害成分となり何らかの方法で、あらかじめ除去しておくなければ正確な測定

- 4 -

ため、極めて信頼性の高い応答が得られる。第2は、非常に高い感度が得られる点である。すなわち、固体電解質型酸素センサーはそれ自身、酸素分圧変化に対して高い感度を有しており、加えて被検物質の燃焼が酸素センサー内の電極付近で起こるため、燃焼に要する酸素は、大部分電極付近の小容積の雰囲気から供給されることになり、微量の被検物質の燃焼によつても、効果的に酸素分圧が変化するので極微量の物質の検出も可能になる。これは、被検物質を固体又は液体のまま直接酸素センサー内に導入し、酸素センサー内で燃焼させるという方式をとつて初めて達成されるものであり、他の部分で燃焼させその燃焼ガスを酸素センサー内にキャリアーガスとともに送り込む方式では感度が大幅に低下する。第3は、応答特性が普遍的で検出器としての汎用性にすぐれている点である。すなわち本検出法の検出パラメータは消費酸素量であり、個々の物質に対する検出感度は、その物質の単位重量あたりの完全燃焼に要する酸素量によつて決まる。この値はもちろん物

- 6 -

質によつて多少異なるものであるが、大部分の有機化合物についてそれほど大きな差はなく、したがつて化合物の種類によつて感度が大幅に低下するような事はなく、管外線吸収検出器に比べればはるかに均等な応答を示すことができる。

本発明を高速液体クロマトグラフ用検出器として利用した実施例を図面を使って説明する。高速液体クロマトグラフにおいては周知のように分離された成分すなわち被検物質は、大量の溶媒中に溶け込んだ状態でカラムから流出してくる。したがつて本発明の固体電解質型酸素センサーによる検出法を装置化するにあつては、以下の諸点を考慮しなければならない。

(1) 高速液体クロマトグラフのカラム流出液の採取および運搬法。

(2) 流出液のうち溶媒だけを系外に除去する方法。

(3) 溶媒を除去した後には得られる被検物質を酸素センサー管内へ導入する方法。

(4) 酸素センサー管内の酸素分圧を一定に保持

-7-

る。

(3)については、上記の搬送器を酸素センサー内部に導入することによつて達成できる。酸素センサーの形状としては管状のものが好ましく、その中心軸上に搬送器を貫通して走行させればよい。

(4)については、あらかじめ酸素分圧を所定の値に規制した不活性気体を、酸素センサー管内に常時一定流量で送入することで達成できる。この気体を便宜上、ベースガスと名づけると、このベースガスは、酸素センサー出力のベースラインを形成するものであり、被検物質の密着により組成の変動した先のベースガスをすみやかにセンサー外に排気する役割を果たす。このベースガス中の初期酸素分圧は、酸素センサーの検出感度を決定するもので、分圧が低いほど感度は高くなる。周知のように、固体電解質型酸素センサーの出力は、次のネルンストの式で表現されるものである。

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P}{P_{\text{Ret}}} \quad (1)$$

ここでR、T、Fはガス定数、温度およびファラ

する方法。

(1)および(2)については、既に溶質搬送型検出器あるいはワイヤ検出器と呼ばれる検出器の採取、運搬法が利用できる。すなわち定速走行している鋸、ワイヤ、ベルト等の搬送器上に液体クロマトグラフカラム流出液を連続的に散布し、100-300℃の加熱炉内で低沸の溶媒のみを除去せしめ、搬送器上に被検物質のみを固着させるというものである。ただし、本発明においては、この搬送器は後述べるように、酸素センサー内部を通過するため、搬送器の材質および形状について特別な配慮を払う事が望ましい。例えば、酸素センサー内の高温下において、酸化あるいは還元により酸素の授受を起すような材質はベースラインの変動の原因となり検出感度を悪くするので不適当である。また、この搬送器は酸素センサー内で加熱され熱的平衡を保ちながら移動するが、搬送器の形状が不均一である場合には、酸素センサー内の温度が変動して、やはりベースラインが乱れるため、熱容量的に均一な形状を有していることが必要であ

-8-

て一定数であり、 P_{Ret} は参照気体の酸素分圧、 P は測定ガス中の酸素分圧である。①式をPについて微分すると次の②式が得られる。

$$E = \frac{RT}{4F} \cdot \frac{1}{P} \quad (2)$$

すなわち、酸素分圧の単位変化に対する出力電位の変化量は、酸素分圧に反比例し、低いほど大きい事を示している。例えば、 $T=850^\circ\text{C}$ においては、 P が10ppmから9ppmに変化した時の出力の変化量は、255mVであるが、同じ1ppmの変化でも100ppmから99ppmの変化に対しては、0.24mVの出力変化しか示さない。このように、ベースガスの酸素分圧を低くすることによつて酸素センサーの感度を極めて高くすることができるという事実が、本発明の検出方法が高感度であることの理由の一つである。また、この事実から発光イオン化検出器と異なり本方法はベースガスの酸素分圧をコントロールする事により、感度を自由に定める事(数百倍のオーダーでの変化可能)ができるという大きなメリットも有している。

-10-

図面に示されている装置において、1は液体クロマトグラフのカラム流出口、2はブリー、3はブリー駆動用モーター、4は溶媒気化用加熱炉、5は両端の開いた管状の固体電解質型酸素センサー、6は電極、7は酸素センサー加熱用電気炉、8はJ字型の石英ガラス管で、同軸上に置かれた加熱炉4と酸素センサー7の中心を貫通して固定されており、また電極6付近において一部切り取られている。9は液体クロマトグラフからの流出液を受け取り、酸素センサーへ運搬するための線又はベルトで、石英ガラス管8の内部を、図面の左方向へ一定速度で走行している。10はベースガス流量調節バルブ、11は一定酸素分圧に調整されたベースガス例えば酸素、窒素混合ガスで、バルブ10により一定流量で石英ガラス管内に送り込まれる。

本装置の作動要領について述べる。まず、液体クロマトグラフのカラム流出液は、ブリーにより定速で走行しているベルト9上に連続的に塗布されて、図面の左方向へ運搬される。そのうちの

-11-

は液体状態のまま検出素子に導入して検出するので、高沸点化合物の分解を目的とする高速液体クロマトグラフに適した検出法であるといえる。さらに、酸素センサーの作動温度(700~1000℃)において、燃焼し酸素を消費又は放出するものであれば、有機化合物に依らず無機化合物も検出することができ、しかもベースガス中の酸素分圧を小さくすることによつて検出感度を飛躍的に増大できましたその逆も可能で、感度のコントロールが自由にできる等のすぐれた性能を有しており、これらの事は水素炎イオン化検出器等では達成できないものであり高速液体クロマトグラフによる微量分析に理想的な検出方法を提供するものである。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明を高速液体クロマトグラフ用検出器として利用した実施例を示す説明図である。

- 1：液体クロマトグラフ 4：溶媒気化用加熱炉
カラム流出口
5：酸素センサー 6：電極

特開昭54-6595(4)
低沸の溶媒は、その沸点付近の温度に設定された加熱炉4中で気化し、ベルト上には高沸の被検物質のみが残る。次にこの被検物質はベルトとともに酸素センサー管5内に導入されるが、この酸素センサーは加熱炉7により700℃以上の高温に設定されており、被検物質は電極6の付近で発火し完全燃焼する。その結果、電極付近の酸素分圧が変化し、その時の酸素センサー出力の変化より被検物質が検出される。また酸素、窒素混合ガス11は、流量調節バルブ10により一定流量に規制されて石英ガラス管8内に送られ、酸素センサー5および溶媒気化用加熱炉4との二方向に別かれて流れ、加熱炉4側においては、気化した溶媒を系外へ排気し、酸素センサー5側においては、管内ガスを置換して、常時一定の雰囲気に保持する機能を果たす。

従来のこの種の検出器においては、搬送器上の固着物を一担熱分解して気体にかえた後、FID、TCD等のガスクロマトグラフ用気体検出器に導入して検出するのに対し、本法では、固体あるい

-12-

- 7：酸素センサー用加熱炉 8：石英ガラス管
9：線又はベルト 11：ベースガス

特許出願人 東レ株式会社

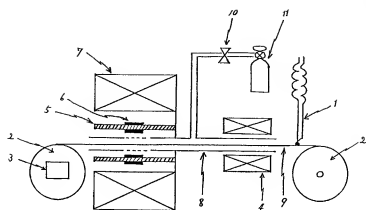


図 1